Ueber die

Einwirkung von Quecksilberoxydsalzen

auf aromatische Verbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

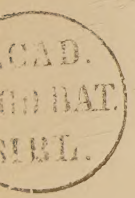
der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt

von

Hermann Ilzhöfer
aus Augsburg.



Tübingen
Verlag von Franz Pietzcker.
1901.

Von der Fakultät angenommen den 8. November 1901.

Druck von H. Laupp jr in Tübingen.

Meiner lieben Mutter

in herzlicher Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547016_0053

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, Herrn Privatdocent Dr. Otto Dimroth, auf dessen Veranlassung und unter dessen liebenswürdiger Leitung nachstehende Arbeit ausgeführt wurde, sowie Herrn Professor Dr. Bülow meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

O. Dimroth fand vor einiger Zeit[1]) eine neue Methode, aromatische Quecksilberverbindungen darzustellen.

Bisher wurden allgemein metallorganische Verbindungen so erhalten, dass man die betreffenden Metalle auf die Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe unter verschiedenen Bedingungen einwirken liess; durch die neue Methode ist eine direkte Substitution eines an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffs durch ein Metall — Quecksilber — ermöglicht worden.

Man lässt zu dem Zweck Quecksilbersalze, am besten Mercuriacetat[2]), auf die entsprechenden aromatischen Verbindungen unter den geeigneten Bedingungen einwirken und erhält dann direkt Phenylquecksilbersalze oder deren Abkömmlinge. Das allgemeine Schema der Reaktionsgleichung ist folgendes:

$$R \cdot H + Hg(CH_3COO)_2 = R \cdot HgOOCCH_3 + CH_3COOH,$$

wobei R ein aromatisches Radikal bedeutet.

Es wurde auf diese Weise in die verschiedensten aromatischen Verbindungen Quecksilber eingeführt[3]).

Meine Aufgabe war es, die Substitution bei Verbindungen mit kondensierten Kernen auszuführen, die Quecksilberverbindungen des Anilins zu untersuchen, die teilweise schon von Pesci[4]) beschrieben waren, der ihnen jedoch eine den That-

---

[1]) Ber. 31. II. 2154.

[2]) Dimroth, Habil.-Schrift. Tübingen 1900. Verlag von Pietzcker. Pag. 8.

[3]) Dimroth, Habil.-Schrift. Metzger, Dissertation.

[4]) Cf. loc. post.

sachen nicht entsprechende Konstitution zuerteilte, endlich die Substitution bei solchen Verbindungen durchzuführen, bei denen das Quecksilber in den Kern voraussichtlich in die Metastellung eintreten musste.

Es war nämlich das Quecksilber in die Benzoesäure und das Benzophenon[1]) entgegen der allgemeinen Regel in die Orthostellung zur Carboxyl-, bezw. Ketongruppe getreten und es war daher von Interesse zu untersuchen, ob hier eine Ausnahme vorlag oder ob Quecksilber in den Benzolkern überhaupt nicht in die Metastellung tritt.

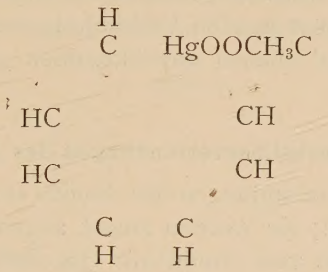
---

[1]) Metzger, Dissertation. Tübingen 1901. Verlag von Pietzcker.

Theoretischer Teil.

I. Quecksilberverbindungen des Naphtalins.

Beim Erhitzen von Naphtalin mit Mercuriacetat entsteht α-Naphtylquecksilberacetat



neben einer quecksilberreicheren Verbindung; erstere war schon von Otto beim Erhitzen von Quecksilbernaphtyl mit Eisessig erhalten worden [1]).

Es gelang mir jedoch trotz wiederholter Versuche nicht, die beiden Verbindungen in Form der Acetate zu trennen, die quecksilberreichere Verbindung wurde immer nur als braune Harzmasse erhalten; ich ging daher schliesslich nur darauf aus, das Monosubstitutionsprodukt in reinem Zustand zu bekommen.

Besser gelang der Versuch, die beiden Verbindungen in Form ihrer Chloride zu isolieren, allein auch hierbei war die Trennung und Reinerhaltung der Substanzen sehr schwierig und zeitraubend. Völlig rein wurde nur das α-Naphtylqueck-

[1]) Ann. 154. 191.

silberchlorid erhalten, im Schmelzpunkt und den Eigenschaften übereinstimmend mit der von Otto[1]) aus α-Bromnaphtalin erhaltenen Verbindung. Die quecksilberreichere Verbindung, ein amorphes Pulver, zeigte nach öfterem Umkrystallisieren konstanten Schmelzpunkt, doch stimmte die Analyse noch nicht auf die ohne Zweifel vorliegende Diquecksilberverbindung. Es wurde daher auf weitere Versuche zur Reindarstellung des Körpers verzichtet und derselbe nur durch Destillation mit Zinnchlorürlösung in Naphtalin und Quecksilber gespalten und damit bewiesen, dass noch ein Derivat des Naphtalins vorlag.

Es war ursprünglich auch beabsichtigt gewesen, in das Anthracen Quecksilber einzuführen, dies wurde jedoch aufgegeben, da vorauszusehen war, dass eine Trennung und Reindarstellung der entstehenden Verbindungen mindestens ebenso schwierig sein und ebenso unvollkommen gelingen würde wie beim Naphtalin.

II. Quecksilberverbindungen des Anilins.

Quecksilberverbindungen des Anilins sind schon seit längerer Zeit bekannt; sie wurden zuerst allgemein aufgefasst als Additionsprodukte von Anilin mit Quecksilbersalzen.

Pesci[2]) beschäftigte sich zuerst genauer mit diesen Verbindungen und fasste sie auf als Doppelverbindungen von Quecksilberphenylamin mit Anilin und formulierte die freien Basen so:

$$4C_6H_5—N = Hg,\ 5C_6H_5NH_2$$

und dementsprechend die Salze:

$$C_6H_5—N = Hg,\ CH_3COOH(HCl \text{ u. s. f.}).$$

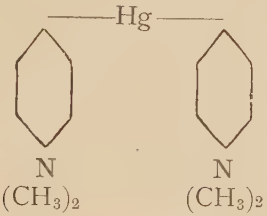
Er stellte vom Methyl-, Dimethylanilin etc. analoge Verbindungen dar.

Später[3]) jedoch änderte er seine Anschauung über die Konstitution dieser Körper auf Grund einer Beobachtung, die

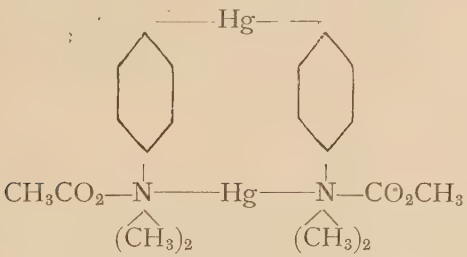
[1]) Journ. prakt. Chem. I, 185.
[2]) Gazz. chim. ital. 22. I. 373.
[3]) Gazz. chim. ital. 23. II. 529.

er zuerst bei dem aus Dimethylanilin und Mercuriacetat erhaltenen Reaktionsprodukt gemacht hatte.

Er hatte nämlich gefunden[1]), dass dasselbe beim Erwärmen mit Schwefelnatrium p-Quecksilberdimethylanilin



gab; auf Grund hievon erteilte er seinem Quecksilbersubstitutionsprodukt eine dimolekulare Formel dieser Art:



Solche dimolekulare Formeln stellte er dann auch für die Quecksilberderivate des Anilins und der anderen Amine auf und veröffentlichte zahlreiche Arbeiten hierüber[2]).

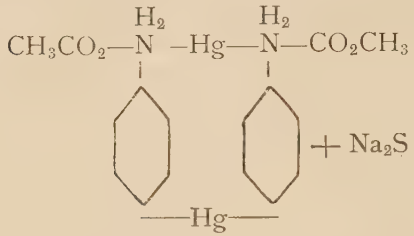
Die Gründe, die Pesci zu seiner Auffassung bestimmten, sind im wesentlichen die folgenden:

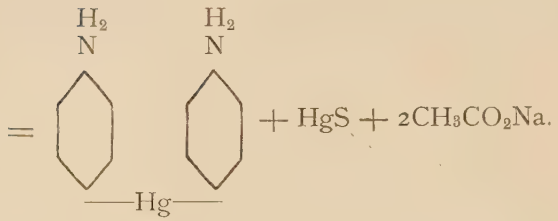
A. Die Quecksilberanilinbasen bezw. deren Salze gäben

[1]) Atti R. Acad. dei Lineei Roma. 1893. I. 433.

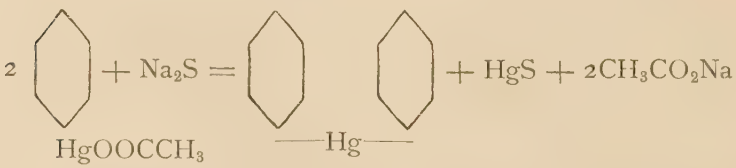
[2]) Pesci, Gazz. chim. ital. 22. I. 373; 22. II. 32; Piccinini und Ruspaggiari, Gazz. 22. II. 604; Pesci, Gazz. 23. II. 521. 529; Piccinini, Gazz. 23. II. 534; Ruspaggiari, Gazz. 23. II. 544; Pesci, Gazz. 24. II. 449; Piccinini, Gazz. 24. II. 453. 457; Pigorini, Gazz. 24. II. 465; Pesci, Gazz. 27. I. 567; 28. II. 101; Zusammenfassung in Gazz. 28. II. 436.

bei der Behandlung mit 1 Molekül Alkalisulfid oder Natriumthiosulfat nur ammoniakalisches Quecksilber ab, liessen das an Kohlenstoff gebundene dagegen intakt und lieferten so die p-Quecksilberaniline bezw. deren Derivate[1]):





Diese Reaktion ist jedoch kein Beweis für die dimolekulare Formel, wie P e s c i später selbst zugibt[2]); nach der monomolekularen Formel, die der Verbindung thatsächlich zukommt, lässt sie sich ebenso gut erklären, denn auch aus Phenylquecksilbersalzen entsteht mit Alkalisulfid Quecksilberphenyl:

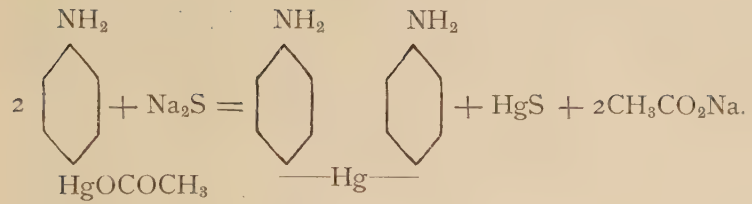


Ganz analog ist der Vorgang bei den Aminophenylquecksilbersalzen zu formulieren:

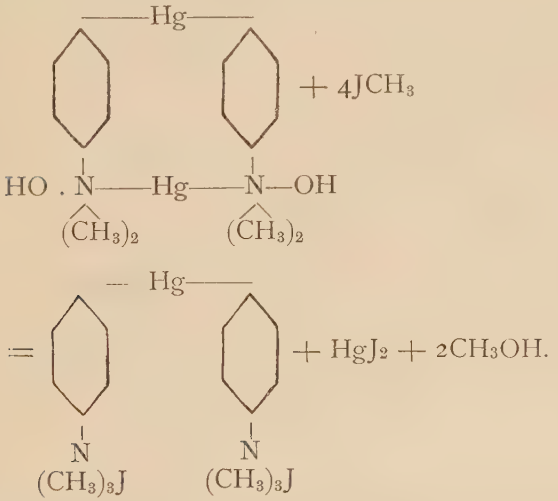
---

[1]) Gazz. chim. 23. II. 529.

[2]) Gazz. chim. ital. 29. I. 394.



B. Die Quecksilberanilinbasen geben nach Pescis Untersuchungen bei der Behandlung mit Jodmethyl nur das ammoniakalische Quecksilber ab; gleichzeitig findet die Methylierung der Ammoniakreste statt, man erhält deshalb das Jodid eines complexen Ammoniums; Pesci erhält also durch Einwirkung von Jodmethyl auf sein »p-Quecksilberdiphenylenmercuridiamin« wie auf sein »p-Quecksilberdiphenylentetramethylmercuridiammoniumhydrat« das »p-Quecksilberdiphenylenhexamethylammoniumjodid«, was er durch folgende Gleichung veranschaulicht[1]):



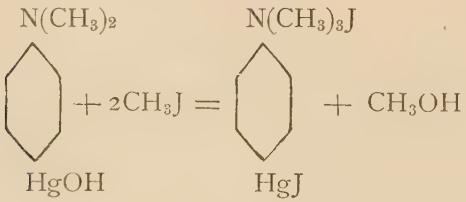
Diese Deutung klingt sehr plausibel; allein betrachtet man die Versuchsbedingungen, unter denen Pesci arbeitete[2]), so

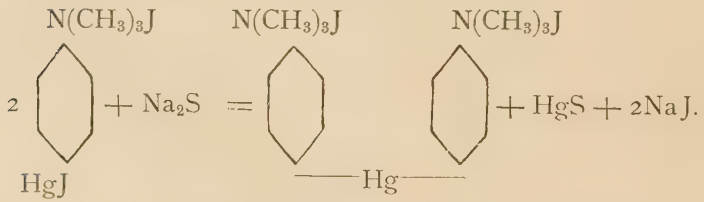
[1]) Loc. cit.

[2]) Gazz. chim. ital. 23. II. 529.

zeigt sich, dass seine Schlussfolgerung nicht einwandfrei ist. Er erhielt nämlich ein krystallinisches »Zwischenprodukt«, das er als Doppelverbindung des Endkörpers mit Quecksilberjodid auffasste; dies zerlegte er mit Schwefelbarium in der Wärme. Nun lässt sich aber dies krystallinische Zwischenprodukt aus Alkohol krystallisiert erhalten und ist eine schöne, ausserordentlich beständige Verbindung; es ist einfach Trimethylaminophenylquecksilberammoniumjodid:

Das dann mit Alkali- oder Bariumsulfid, nach der allgemeinen Reaktion das p-Quecksilberanilinderivat gibt nach den Gleichungen:

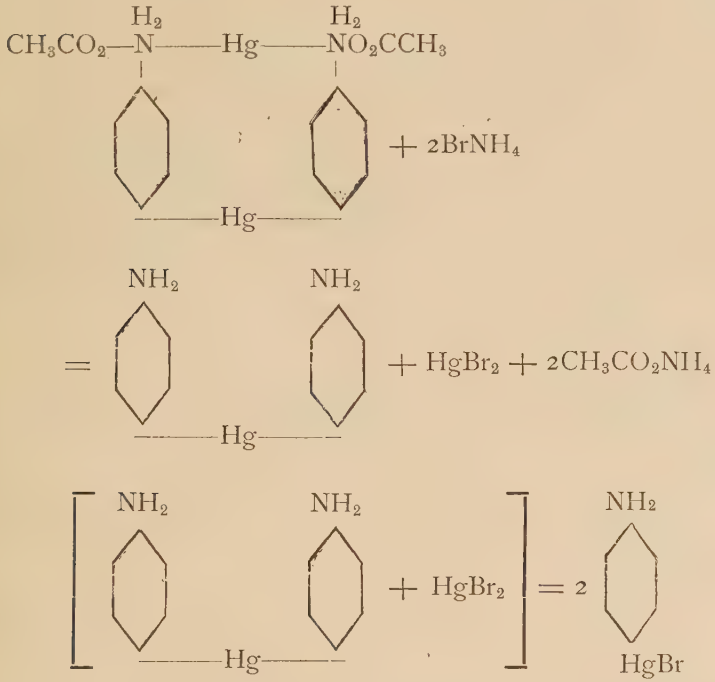




Auffälliger Weise hat später[1]) Piccinini, ein Mitarbeiter Pescis, aus dem Aminophenylquecksilberacetat durch Einwirkung von Bromammonium und Jodkalium ein Bromid bezw.

[1]) Gazz. chim. ital. 24. II. 457.

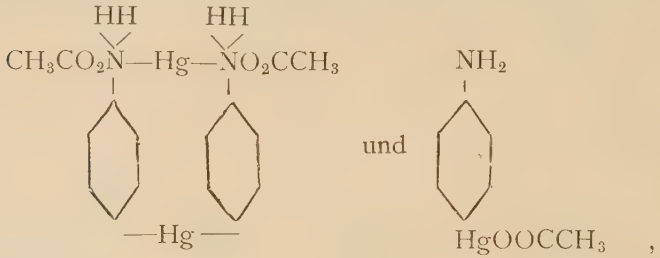
Jodid dargestellt, dem er in richtiger Weise die monomolekulare Formel zuschreibt; statt aber daraus den Schluss zu ziehen, dass auch das Acetat monomolekular sei, erklärt er den Vorgang in umständlicher Weise. Durch Bromammonium oder Jodkalium werde wie bei allen Quecksilberstickstoffverbindungen das an Stickstoff gebundene Quecksilber als Quecksilberbromid bezw. Jodid herausgenommen; es bilde sich p-Quecksilberanilin, welches das abgespaltene Quecksilberbromid bezw. Jodid wieder addiere und die entstehende Doppelverbindung zerfalle dann in zwei Moleküle der monomolekularen Verbindung:



Ich habe nun mittelst Chlornatrium, das Stickstoffquecksilberverbindungen nicht spaltet, aus dem p-Aminophenylquecksilberacetat ein dem Bromid und Jodid ganz analoges Chlorid

dargestellt, demnach ist auch das zu Grunde liegende Acetat monomolekular; dasselbe gilt für das Methyl- und Dimethylanilin.

Betrachtet man die beiden Formeln:

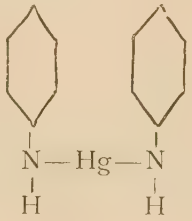


so sieht man, dass die erste ein Bimeres der zweiten ist; man hätte also von einer Molekulargewichtsbestimmung die Entscheidung zu erwarten; leider erhielt ich aber dabei keine guten Resultate, da stets geringe Zersetzung eintrat.

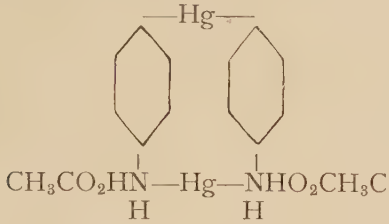
Für die Richtigkeit der monomolekularen Formel spricht aber auch Folgendes:

Das aus Anilin und Mercuriacetat erhaltene Aminophenylquecksilberacetat färbt Helianthin gelb und basische Eigenschaften sind nur mit der monomolekularen Formel zu vereinigen.

Ausserdem werden sämtliche Stickstoffquecksilberverbindungen, auch das Mercurianilin

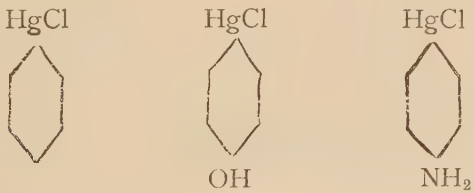


das, wie man sieht, dieselbe Atomgruppierung enthält, wie Pescis dimolekulare Formel



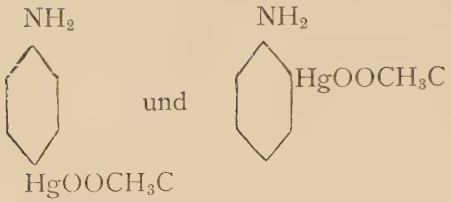
durch verdünntes Schwefelammonium in der Kälte momentan geschwärzt unter Bildung von Schwefelquecksilber, während Aminophenylquecksilberacetat kein Quecksilbersulfid abspaltet.

Aus allen diesen Erwägungen geht mit aller Bestimmtheit hervor, dass den Quecksilberanilinverbindungen die monomolekulare Formel zuzuschreiben ist; die Aminoverbindungen nehmen in ihrem Verhalten zu Mercuriacetat keine Ausnahmestellung in der aromatischen Reihe ein, es bilden sich bei der Einwirkung desselben vielmehr ganz analoge Körper wie beim Benzol, Phenol etc.



Aus gleichen Molekülen Anilin und Mercuriacetat entstehen zwei Substitutionsprodukte ein p-Aminophenylquecksilberacetat — das Quecksilberdiphenylenmercuridiamindiacetat[1]) Pescis — in überwiegender und ein o-Aminophenylquecksilberacetat in geringer Menge:

[1]) Gazz. chim. ital. 22. II. 604.



Letzteres wurde von P e s c i übersehen.

Der Beweis für die Konstitution des Paraderivates ist damit gegeben, dass es durch Essigsäureanhydrid in ein Acetylderivat übergeht, welches identisch ist mit dem von P e s c i[1]) aus Acetanilid und Mercuriacetat erhaltenen p-Acetylaminophenylquecksilberacetat.

Die Konstitution der Orthoverbindung wurde dadurch bewiesen, dass ihr Acetylderivat durch Einwirkung von Brom in Acet-o-Bromanilid übergeführt wurde.

Chloride, ebenso Bromide und Jodide des Parasubstitutionsproduktes entstehen je zwei verschiedene von derselben Zusammensetzung, je nachdem man das Acetat in Wasser suspendiert mit Halogeniden kocht oder in Essigsäure löst und das Halogensalz zugibt. Im ersten Fall entstehen schön krystallisierende Salze, in letzterem amorphe Produkte.

Ebenso liefert das Methylanilin zweierlei Halogensalze, krystallisierte und amorphe, während das Dimethylanilin[2]) nur krystallisierte Halogenderivate gibt.

Die krystallisierten Verbindungen werden in feiner Verteilung bei längerem Stehen mit verdünnter Essigsäure in die amorphen umgewandelt.

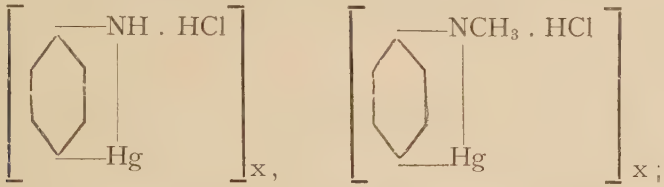
Diejenigen Verbindungen dagegen, die das Quecksilber in Orthostellung zur Amidogruppe enthalten, wie das o-Aminophenylquecksilberacetat oder das Aminotolylquecksilberacetat, geben nur krystallisierte Halogenderivate, auch wenn man die betreffenden Acetate in Essigsäure löst und durch das Halogensalz fällt; dementsprechend werden sie durch verdünnte Essigsäure auch nicht amorph.

[1]) Gazz. chim. ital. 24. II. 449.

[2]) D i m r o t h, Habil.-Schrift pag. 66.

Man hat also folgende Beziehungen:

Zweierlei Halogenderivate von derselben Zusammensetzung, krystallisierte und amorphe, existieren nur bei den Paraverbindungen und bei diesen auch nur dann, wenn die Amidogruppe noch ein freies Wasserstoffatom enthält. Entsprechend dieser letzteren Thatsache muss man wohl annehmen, dass bei den amorphen Halogenderivaten eine innere Ringbildung vorhanden ist dieser Art:



dass vom Dimethylanilin keine entsprechende Verbindung existieren kann, ist ersichtlich; ausserdem muss man die amorphen Verbindungen als Polymere der krystallisierten auffassen — was durch obige Formeln schon zum Ausdruck kommt —, da sie dieselbe Zusammensetzung haben und leicht aus ihnen entstehen.

Pesci führt an[1]), dass das von ihm aus Aminophenylquecksilberacetat in essigsaurer Lösung durch Kochsalz erhaltene amorphe Chlorid identisch ist mit dem sogenannten phenylierten weissen Präcipitat von Forster[2]), das dieser aus Quecksilberchlorid und alkoholischem Anilin erhielt.

Nun nimmt aber auch Forster an, dass in seiner Verbindung, der er diese Konstitution

$$Hg = N—C_6H_5, HCl$$

zuerteilt, eine direkte Stickstoffquecksilberverbindung vorliegt und führt als Beweis dafür an, dass dieselbe mit Sulfocarbanilid Triphenylguanidin bilde nach der Gleichung:

[1]) Gazz. chim. ital. 22. I. 373.

[2]) Ann. 175. 25.

$$C\begin{matrix}-NHC_6H_5\\ =S\\ -NHC_6H_5\end{matrix} + Hg{=}N{-}C_6H_5, HCl = C\begin{matrix}-NHC_6H_5\\ =NC_6H_5, HCl\\ -NHC_6H_5\end{matrix} + HgS$$

Da nun die beiden, von Pesci und Forster dargestellten Verbindungen thatsächlich identisch sind, so müsste man nach dem scheinbar einfachen Verlauf der Reaktion mit Sulfocarbanilid auch im Aminophenylquecksilberchlorid eine Stickstoff-quecksilberbindung im Sinne von Pescis Formel annehmen und damit in dem diesem zu Grunde liegenden Acetat; dies steht aber im Widerspruch mit der von mir für dasselbe aufgestellten Formel.

Nun enthält aber die Verbindung Forsters gar keine direkte Stickstoff-Quecksilberbindung, denn sie zeigt nicht die schon oben[1]) angeführte charakteristische Reaktion einer solchen, nämlich die momentane Abspaltung von Quecksilbersulfid mit verdünntem Schwefelammonium in der Kälte; ferner ist aber auch die Reaktion mit Sulfocarbanilid nicht beweisend, denn ich habe auch aus meinem p-Aminophenylquecksilberacetat

ausserdem aber auch aus einer Stickstofffreien aromatischen Quecksilberverbindung, dem p-Tolylquecksilberchlorid — es wurde dieses gewählt, weil es gerade in grösserer Menge zur Verfügung stand —

[1]) Cf. loc. cit.

ebenfalls Triphenylguanidin erhalten; der Reaktionsvorgang zwischen Quecksilberverbindung und Sulfocarbanilid ist überhaupt nicht ein so einfacher, als der er nach der Reaktionsgleichung von Forster erscheint.

Lässt man auf Sulfocarbanilid Quecksilberoxyd einwirken[1]), so spaltet sich zuerst Schwefelwasserstoff ab, man erhält Schwefelquecksilber und Carbodiphenylimid; dies gibt bei Gegenwart von Anilin unter Addition desselben Triphenylguanidin

$$C\begin{matrix}-NHC_6H_5\\=S\\-NHC_6H_5\end{matrix} + HgO = C\begin{matrix}=NC_6H_5\\\\=NC_6H_5\end{matrix} + HgS + H_2O$$

$$C\begin{matrix}=NC_6H_5\\\\=NC_6H_5\end{matrix} + \begin{matrix}H\\\dot{N}C_6H_5\\\dot{H}\end{matrix} = C\begin{matrix}-NHC_6H_5\\=NC_6H_5\\-NHC_6H_5.\end{matrix}$$

Derselbe Vorgang findet bei der Einwirkung von p-Aminophenylquecksilberacetat bezw. p-Tolylquecksilberchlorid auf Sulfocarbanilid statt:

$$C\begin{matrix}-NHC_6H_5\\=S\\-NHC_6H_5\end{matrix} + \begin{matrix}Cl\\\dot{H}g-C_6H_4NH_2\end{matrix} = C\begin{matrix}=NC_6H_5\\\\=NC_6H_5\end{matrix}$$
$$+ HgS + C_6H_5NH_2 . HCl.$$

$$C\begin{matrix}=NC_6H_5\\\\=NC_6H_5\end{matrix} + C_6H_5NH_2 . HCl = C\begin{matrix}-NHC_6H_5\\=NC_6H_5 . HCl\\-NHC_6H_5\end{matrix}$$

Es ist also damit auch dieser indirekte Konstitutionsbeweis Pescis für sein Aminophenylquecksilberchlorid und der diesem zu Grunde liegenden Verbindung als nicht zutreffend nachgewiesen.

Lässt man auf Aminophenylquecksilbersalze Natriumthio-

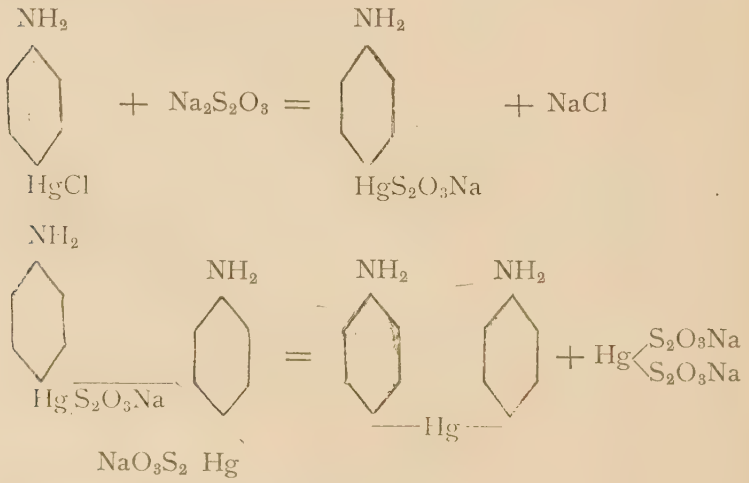
[1]) Ber. 7. 13.

sulfat einwirken, so erhält man nach Pesci[1]) p-Quecksilberanilin neben quecksilberthiosulfosaurem Natrium; es ist mir gelungen, bei dieser Reaktion ein zwar leicht zersetzliches, aber wohl charakterisiertes Zwischenprodukt zu isolieren von der Zusammensetzung:

,

wodurch der Mechanismus der Reaktion verständlich wird.

Aus p-Aminophenylquecksilberchlorid, -acetat etc. bildet sich demnach beim Erwärmen mit Natriumthiosulfatlösung das p-aminophenylquecksilberthiosulfosaure Natrium; aus zwei Molekülen dieses leicht zersetzlichen Salzes spaltet sich dann quecksilberthiosulfosaures Natrium ab und es bildet sich p-Quecksilberanilin, was durch folgende Gleichungen veranschaulicht wird:



[1]) Gazz. chim. ital. 24. II. 457.

Die Menge des jeweils gebildeten Zwischenproduktes hängt ab von der Temperatur und der Konzentration der Lösung; das p-aminophenylquecksilberthiosulfosaure Natrium zersetzt sich schon beim Liegen an der Luft und bildet mit verdünnter Salzsäure in der Kälte das Aminophenylquecksilberchlorid unter Abspaltung der Thiosulfogruppe — Abscheidung von Schwefel und Entwicklung von Schwefeldioxyd. —

III. Quecksilberverbindung des Acetophenons.

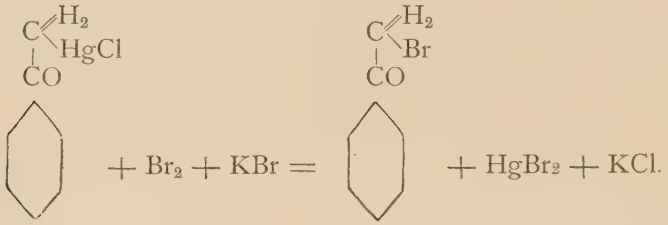
Beim Erhitzen von Acetophenon mit Mercuriacetat erhält man eine Acetophenonquecksilberverbindung, bei welcher das Quecksilber jedoch nicht den Benzolkern substituiert hat, sondern wie vorauszusehen war, die durch die benachbarte Ketongruppe reaktionsfähigere Methylgruppe.

Ein Acetat darzustellen gelang nicht, dagegen erhielt ich das Chlorid, dem folgende Konstitution zukommt:

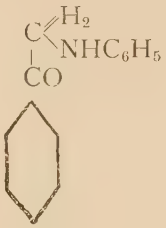
Die Festigkeit, mit welcher das Quecksilber an der Methylgruppe haftet, ist viel geringer, als wenn es in den Benzolkern getreten ist; schon durch verdünntes Schwefelammonium in der Kälte wird Quecksilbersulfid abgespalten, während bei Kernquecksilberverbindungen längeres Erhitzen zu dem Zweck notwendig ist; ebenso wird die Verbindung beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure gespalten in Quecksilberchlorid und Acetophenon; auch bei der Darstellung zersetzte sich schon ein Teil der Verbindung unter Quecksilberabscheidung.

Durch Halogen wird das Quecksilber als Halogenid herausgenommen und ein Halogenatom tritt an dessen Stelle;

dies Verhalten, das den Alkylquecksilbersalzen gemeinsam ist, diente zur Konstitutionsbestimmung; Brom—Bromkaliumlösung wird fast momentan entfärbt, es bildet sich α-Bromacetophenon:



Das entstandene α-Bromacetophenon, das schon durch seinen die Augen heftig reizenden Geruch zeigte, dass das Brom in der Seitenkette vorhanden war, wurde noch durch Kondensation mit Anilin in das charakteristische Phenacylanilid[1]

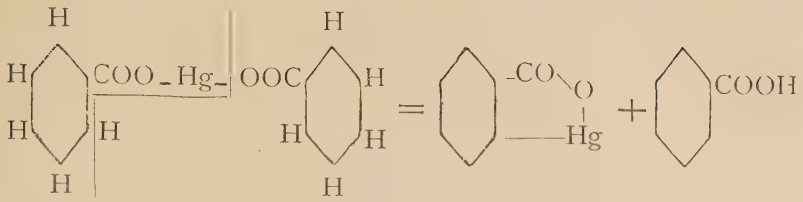


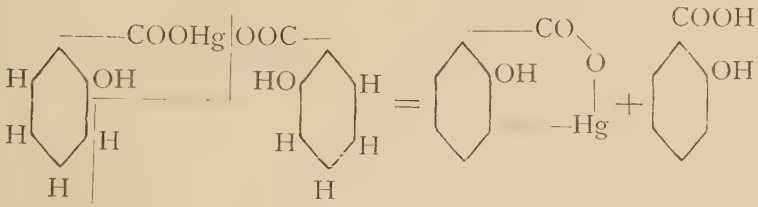
übergeführt.

IV. Quecksilberverbindungen der Salicylsäure.

Erhitzt man salicylsaures Quecksilber, so findet ein analoger Vorgang statt wie beim Erhitzen von benzoesaurem Quecksilber[2]:

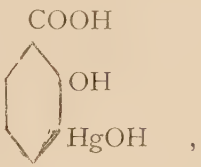
[1]) Ber. 15. 2640.
[2]) Metzger, Dissertation.



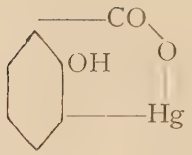


Durch den Eintritt der Hydroxylgruppe in den Benzolkern ist die Reaktion bedeutend erleichtert worden; während man benzoesaures Quecksilber über seinen Schmelzpunkt erhitzen oder ein Gemenge von Benzoesäure und gelbem Quecksilberoxyd zusammenschmelzen muss, genügt es, salicylsaures Quecksilber auf 100° zu erhitzen oder ein Gemenge von Salicylsäure und Quecksilberoxyd auf dem Wasserbad zu erwärmen, um die obigen Spaltungen zu erzielen.

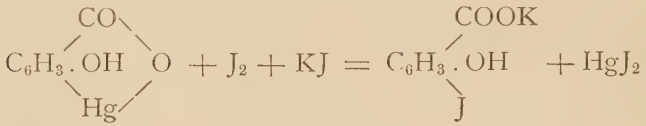
Die Quecksilberverbindung der Salicylsäure zerfällt beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure in Quecksilberchlorid und Salicylsäure; nach Schotten-Baumann lässt sie sich in ein Benzoylderivat überführen; durch Einwirkung von Jod erhält man aus der Verbindung o-Jodsalicylsäure. Man muss sie demnach ableiten von einer o-Oxymercurisalicylsäure



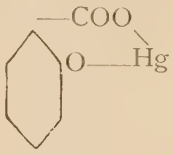
aus welcher sie durch Austritt von einem Molekül Wasser entstanden ist; sie besitzt daher diese Konstitution:



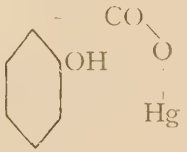
Ihre Umwandlung in o-Jodsalicylsäure geht dann nach folgender Gleichung vor sich:



Diese eben beschriebene Verbindung ist nun vollkommen identisch mit derjenigen, welche unter dem Namen »Hydrargyrum salicylicum« in die Pharmakopoe[1]) aufgenommen ist und in pharmaceutischen Lehrbüchern angeführt wird. Die Vorschrift zu ihrer Darstellung lautet: Zusammengeben gleicher Moleküle Mercurinitrat und Natriumsalicylat oder Erwärmen von frisch gefälltem Quecksilberoxyd mit Wasser und Salicylsäure, man hat ihr bisher diese Konstitution gegeben[2]):



Dabei wird aber als charakteristische Eigenschaft der Verbindung angegeben, dass sie in Alkali und Soda leicht löslich ist, was sich mit dieser Formel nicht vereinigen lässt, während es nach der Formel



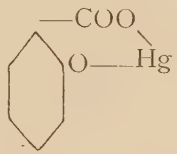
[1]) Pharmacopoe pag. 196.

[2]) Schmidt, Pharmaceut. Chem. pag. 1000.

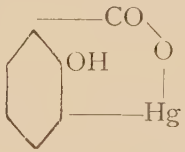
durch das Vorhandensein der freien Phenolgruppe erklärt ist.

Ein von Merk bezogenes Präparat zeigte sich vollkommen identisch mit dem aus salicylsaurem Quecksilber durch Umlagerung erhaltenen Körper. Es war in wässrigen Alkalien und Soda leicht löslich, liess sich benzoylieren — was der beste Beweis für das Vorhandensein der freien Phenolgruppe ist — und wurde durch Einwirkung von Jod in o-Jodsalicylsäure übergeführt.

Es ist also die bisher geltende Formel des »Hydrargyrum salicylicum«



dem thatsächlichen Verhalten der Verbindung nicht entsprechend, sondern durch diese Formel

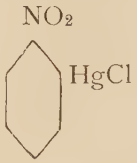


zu ersetzen.

V. Quecksilberverbindung des Nitrobenzols.

Beim Erhitzen von Nitrobenzol mit Mercuriacetat erhält man ein Monosubstitutionsprodukt des Nitrobenzols; in krystallisiertem Zustand konnte nur das Chlorid erhalten werden; dasselbe wird erst bei längerem Kochen mit konzentrierter Salzsäure gespalten in Sublimat und Nitrobenzol und ebenso scheidet sich beim Kochen mit Schwefelammonium Quecksilbersulfid ab. Durch Einwirkung von Brom erhält man o-Bromnitrobenzol, das Quecksilber ist demnach in die Ortho-

stellung zur Nitrogruppe getreten und die Verbindung hat diese Konstitution:

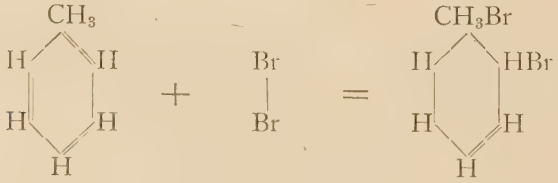


Es ist also die auffällige Thatsache zu konstatieren, dass das Quecksilber in den Benzolkern nicht in die Metastellung tritt, denn aus aromatischen Säuren, Benzophenon, Nitrobenzol wurde bei der Substitution durch Quecksilber nie ein Körper erhalten, der dasselbe in 1,3-Stellung enthält, während nach der allgemeinen Regel ein neuer Substituent zur Carboxyl-, Keto- oder Nitrogruppe vorwiegend in die Metastellung tritt.

Nach der Ansicht von Armstrang[1]) findet bei der Substitution in der Ortho- und Parastellung zuerst statt eine Addition des Substituenten an die doppelte Bindung und aus dem entstandenen unbeständigen Körper gleich darauf wieder eine Abspaltung unter Bildung des eigentlichen Substitutionsproduktes.

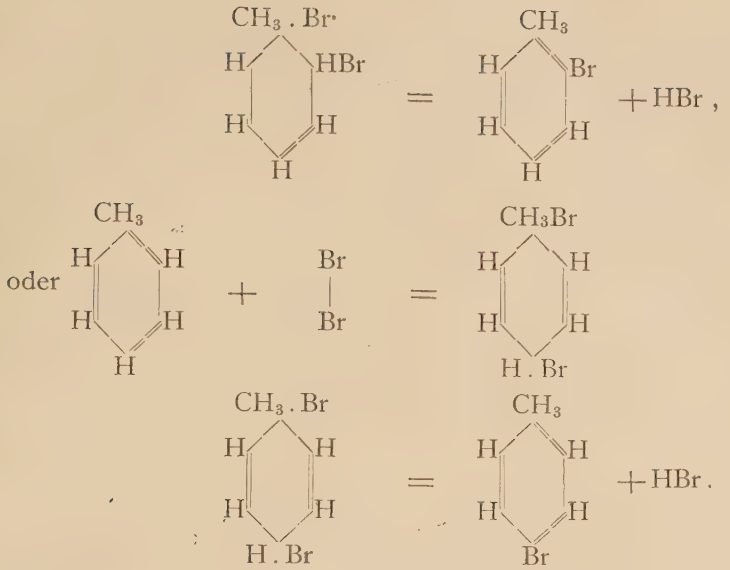
Nun kann nach den neuen Anschauungen Thieles[2]) über die Natur der doppelten Bindung im Benzol eine Addition nur stattfinden in 1,2- oder in 1,4-Stellung, nie aber in 1,3-Stellung.

Es verläuft also zum Beispiel die Einwirkung von Halogen auf Toluol so:



[1]) Journ. chem. Soc. 1887. I. 258.

[2]) Ann. 306. 87, 2; do. 125 und ff.



Nun nimmt K. A. Hoffmann[1]), der in der aliphatischen Reihe aus Aethylen und andern Körpern, die doppelte Bindungen enthalten, Quecksilbersubstitutionsprodukte dargestellt hat, an, dass Quecksilbersalze an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff nicht direkt zu ersetzen vermögen, sondern dass die Mercurisalze oder Quecksilberoxyd sich an vorhandene oder vorübergehend entstehende Doppelbindungen anlagern; hierauf tritt Säure oder Wasser aus, und es entstehen die indirekten Substitutionsprodukte.

Er kommt zu diesem Schluss besonders deshalb, weil alle Quecksilberverbindungen von Körpern mit doppelten Bindungen durch starke Säuren, zumal Salzsäure, zerfallen in Mercurisalz und die betreffende Verbindung, die substituiert wurde.

Die Einwirkung von Mercurinitrat auf Aethylen zum Beispiel wird so veranschaulicht:

$$C_2H_4 + Hg(NO_3)_2 \rightleftarrows NO_3Hg \,.\, C_2H_4 \,.\, NO_3$$

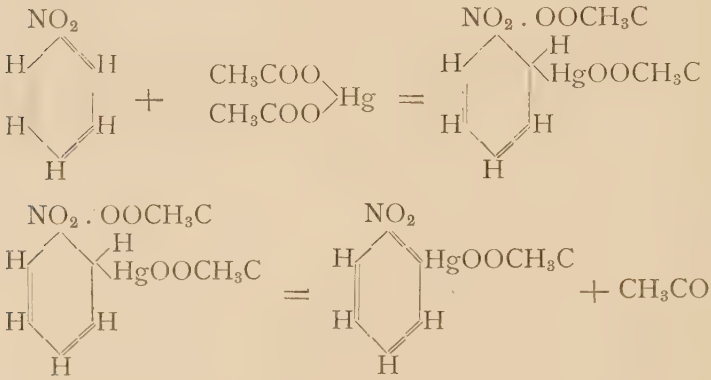
$$NO_3Hg \,.\, C_2H_4 \,.\, NO_3 \rightleftarrows NO_3Hg \,.\, C_2H_3 + HNO^3.$$

[1]) Ber. 33. I. 1340.

Wenn man diese Theorie auch der Bildung der aromatischen Quecksilberverbindungen zu Grunde legt, so findet das Nichtauftreten eines Metasubstitutionsproduktes eine Erklärung.

Das Mercuriacetat kann sich an die aromatische Verbindung nur in 1,2- oder 1,4-Stellung addieren, nicht aber in 1,3-Stellung.

Die Einwirkung von Mercuriacetat auf Nitrobenzol verläuft so:

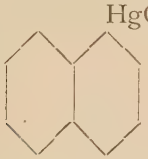


Man wird also den Vorgang, der bei der Einwirkung von Mercuriacetat auf aromatische Verbindungen stattfindet analog dem in der aliphatischen Reihe als indirekte Substitution auffassen.

Experimenteller Teil.

I. Quecksilberverbindungen des Naphtalins.

α-Naphtylquecksilberacetat.



30 gr Mercuriacetat werden in 60 gr geschmolzenes Naphtalin eingetragen und die Mischung unter öfterem Umschütteln und Zerstossen der zusammenbackenden Teile im Oelbad auf 120° erhitzt, bis sich alles klar gelöst hat, was nach etwa 20 Minuten der Fall ist. Dann treibt man das Naphtalin mit Wasserdampf ab und erhält als Rückstand eine zähe, braune Masse, die nach dem Erkalten fest ist. Dieselbe wird fein gepulvert und gut getrocknet und hierauf mit $^1/_2$ l hochsiedendem Ligroin (S. P. 100°—120°) extrahiert; der kleinere Teil geht hierbei in Lösung, während die Hauptmenge als braune, halbfeste Masse zurückbleibt, die sich aus keinem Lösungsmittel umkrystallisieren lässt; der beim Erkalten aus dem Ligroin sich abscheidende Körper wird noch zweimal aus Ligroin und hierauf ebenso oft aus Alkohol umkrystallisiert, woraus man ihn schliesslich in kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 154° erhält; er zeigte sich identisch mit dem von Otto beim Erhitzen von Quecksilbernaphtyl mit Eisessig erhaltenen α-Naphtylquecksilberacetat[1])

[1]) Annal. 154. 191.

0,3412 gr Substanz gaben
0,4068 gr CO_2, 0,0943 gr H_2O und 0,1825 gr Hg[2])
$C_{11}H_{11}O_2Hg$ Ber. C 32,53 H 2,93 Hg 53,33
Gef. » 32,50 » 3,06 » 53,47

Zur Ueberführung in das Chlorid wird das α-Naphtylquecksilberacetat in Alkohol gelöst und auf dem Wasserbad durch Kochsalzlösung gefällt; das abgeschiedene Naphtylquecksilberchlorid, aus Benzol umkrystallisiert, zeigt den Schmelzpunkt 187°—188°.

α-Naphtylquecksilberchlorid.

30 gr Mercuriacetat und 60 gr Naphtalin werden im Oelbad eine Viertelstunde auf 120° erhitzt, die flüssige Masse mit heissem Wasser in einen geräumigen Kolben gespült, Kochsalz zugegeben und das Naphtalin mit Wasserdampf abgetrieben. Da die zurückbleibenden Naphtylquecksilberchloride noch etwas Naphtalin enthalten, das mit Wasserdampf nur langsam zu entfernen ist, werden dieselben mit ca. 300 ccm Aether ausgezogen. Der Rückstand — 28 gr — ein weisses Pulver wurde in $^1/_2$ l siedendem Amylalkohol, der bis auf einen geringen Rückstand alles löst, aufgenommen und die Lösung auf dem Wasserbad langsam auf 80° erkalten lassen.

Dabei scheidet sich die Hauptmenge als weisses, nicht deutlich krystallisiertes Pulver aus, das unscharf bei 200°

[1]) Das Verbrennungsrohr war am vorderen Teil zu einem U-Rohr umgebogen, welches während der Verbrennung durch Einstellen in kaltes Wasser gekühlt wurde und das Quecksilber nebst einem Teil des Wassers aufnahm. Nach der Verbrennung und Abnahme der Absorptionsgefässe für Wasser und Kohlensäure wurde es abgesprengt, zuerst für sich gewogen, dann durch Gewichtsverlust im Exsiccator das Wasser und schliesslich durch Erhitzen im Luftstrom das Quecksilber bestimmt. In dieser Weise wurden alle nachfolgend beschriebenen Substanzen analysiert.

schmilzt. Von demselben wird heiss filtriert. Durch viermalige Krystallisation aus Amylalkohol stieg der Schmelzpunkt auf 245—250° und änderte sich bei weiterem Umkrystallisieren nicht mehr. Auch als mit Amylalkohol nochmals in zwei Fraktionen zerlegt wurde, besassen beide denselben Schmelzpunkt und dieselben Eigenschaften. Dennoch liegt kein einheitliches Produkt vor, wie die Analyse zeigt, deren Zahlen zwischen den Prozentzahlen eines Mono- und eines Diquecksilbernaphtylchlorids liegen.

0,2925 gr Substanz gaben:
0,2915 gr CO_2, 0,0360 gr H_2O und 0,1772 gr Hg
$C_{10}H_7ClHg$ Ber. C 33,10 H 1,93 Hg 55,17
$C_{10}H_6Cl_2Hg$ Ber. » 20,10 » 1,00 » 67,06
Gef. » 27,17 » 1,37 » 60,58

Es wurde deshalb auf weitere Versuche mit der Substanz verzichtet und nur konstatiert, dass durch Destillation mit Zinnchlorürlösung Spaltung in Naphtalin und Quecksilber eintritt, also noch ein Derivat des Naphtalins vorliegt.

Beim Erkalten der amylalkoholischen Mutterlauge auf Zimmertemperatur scheidet sich der grösste Teil des darin gelösten Körpers in deutlichen Krystalltafeln ab, die nur mit wenig pulverförmiger Substanz vermischt sind. Von dieser trennt man durch Digerieren mit 200 ccm kaltem Chloroform, das das Pulver ungelöst lässt und die Krystalle aufnimmt. Den Abdampfungsrückstand der Chloroformlösung krystallisiert man dann drei- bis viermal aus Benzol um. Man erhält dann seideglänzende Blättchen von α-Naphtylquecksilberchlorid, im Schmelzpunkt 187—188° und in den übrigen Eigenschaften übereinstimmend mit der von Otto[1]) aus α-Bromnaphtalin erhaltenen Verbindung.

0,3444 gr Substanz gaben
0,4153 gr CO_2, 0,0620 gr H_2O und 0,1908 gr Hg
$C_{10}H_7HgCl$ Ber. C 33,10 H 1,93 Hg 55,17
Gef. » 32,98 » 1,99 » 55,20

[1]) Journ. prakt. Chem. I. 185.

II. Quecksilberverbindungen des Anilins.

A. Acetate.

p-Aminophenylquecksilberacetat.

Man gibt zu einer Lösung von 31,8 gr Mercuriacetat in 160 ccm Wasser 18,6 gr frisch destilliertes Anilin[1]). Nach kurzem Stehen scheiden sich dicke, harte, schwach gelb gefärbte Prismen aus, deren Menge sich allmählich vermehrt, die reine Para-Verbindung. Nach längerem Stehen jedoch mischen sich sehr deutlich zu unterscheidende, kugelförmige, weich anzufühlende Aggregate bei, die aus feinen Kryställchen undeutlicher Gestalt bestehen, die Orthoverbindung.

Wenn man die Krystallisation ohne äussere Störung vor sich gehen lässt und zur rechten Zeit — nach ca. drei Stunden — von den prismatischen Krystallen abfiltriert, dann von den zunächst sich abscheidenden Krystallen der Orthoverbindung, denen meist noch etwas von der Paraverbindung beigemengt ist, abgiesst und erst den hierauf sich abscheidenden Anteil sammelt, so ist eine vollkommene Trennung der beiden Verbindungen zu erreichen.

Zu einer zweiten Trennungsmethode, die ich unten angeben werde, kann man das verschiedene Verhalten der Chloride benützen.

Von der Paraverbindung erhält man in reinem Zustand 48 gr, von der Orthoverbindung 3 gr.

Das p-Aminophenylquecksilberacetat zeigt die Eigenschaften des »p-Quecksilberdiphenylenmercuridiamindiacetats«

[1]) Gazz. chim. ital. 22. II. 604.

Pescis[1]); es schmilzt bei 166—167°, ist unlöslich in Wasser und Aether, sehr schwer löslich in Alkohol und Chloroform, aus welchem Lösungsmittel es, ohne den Schmelzpunkt zu ändern, umkrystallisiert werden kann. Es hat basische Eigenschaften, färbt in Wasser aufgeschlämmt schwach rote Methylorangelösung gelb und löst sich leicht in verdünnten Säuren, auch in Essigsäure; aus der essigsauren Lösung erhält man durch Chlornatrium ein pulveriges Chlorid; es ist auch löslich in verdünnten Alkalien unter Bildung der freien Base. Beim Erhitzen mit Schwefelammonium bildet sich Quecksilbersulfid.

1,1840 gr Substanz gaben
1,1790 gr CO_2, 0,2720 gr H_2O und 0,6740 gr Hg
$C_8H_9O_2NHg$ Ber. C 27,35 H 2,56 Hg 56,98
Gef. » 27,16 » 2,55 » 56,93.

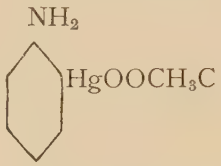
p-Acetylaminophenylquecksilberacetat.

Verrührt man 3 gr p-Aminophenylquecksilberacetat in der Kälte mit 10 ccm Essigsäureanhydrid, so sieht man die Krystalle sich in ein Pulver verwandeln. Gibt man dann wenig Wasser zu und kocht, so löst sich alles klar auf. Beim Erkalten krystallisieren glänzende Blättchen aus, die bei 220° erweichen und bei 221° schmelzen. Die Verbindung ist identisch mit der von Pesci[2]) aus Acetanilid und Quecksilberacetat erhaltenen, für die er den Schmelzpunkt 218—220° angibt.

[1]) Cf. loc. cit.
[2]) Gazz. chim. ital. 24. II. 449; 29. I. 397.

0,3887 gr Substanz gaben
0,4325 gr CO_2, 0,0952 gr H_2O und 0,1973 gr Hg
$C_{10}H_{11}O_3NHg$ Ber. C 30,53 H 2,79 Hg 50,84
Gef. » 30,34 » 2,52 » 50,73.

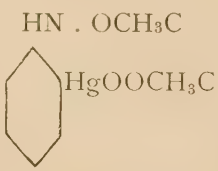
o-Aminophenylquecksilberacetat.



Der zweite Körper, der sich bei längerem Stehen von Anilin (zwei Molekülen) mit wässrigem Mercuriacetat (einem Molekül) abscheidet, ist die Orthoverbindung; dieselbe zeigt ebenso basische Eigenschaften wie die Paraverbindung, löst sich in verdünnten Säuren, in Essigsäure, jedoch leichter wie ihr Isomeres, ist unlöslich in Wasser und Aether, ziemlich leicht löslich in verdünntem Alkohol, aus dem sie in perlmutterglänzenden Blättchen, schwer löslich in Epichlorhydrin, aus welchem sie in kugeligen Krystallaggregaten sich abscheidet. Schmelzpunkt 158—160°

0,3620 gr Substanz gaben
0,3646 gr CO_2, 0,0710 gr H_2O und 0,2060 gr Hg
$C_8H_9O_2NHg$ Ber. C 27,35 H 2,56 Hg 56,98
Gef. » 27,48 » 2,36 » 56,90.

o-Acetylaminophenylquecksilberacetat.



Die Orthoverbindung löst sich verschieden von der Paraverbindung in der Kälte in Essigsäureanhydrid auf.

2 gr o-Aminophenylquecksilberacetat werden mit 5 ccm

Essigsäureanhydrid in der Kälte übergossen. Nach kurzer Zeit hat sich alles gelöst und beim Abkühlen in Eiswasser erstarrt die ganze Masse unter Abscheidung von Krystallen des Acetylderivates; dieselben scheiden sich aus Essigsäure, in der sie sich beträchtlich leichter lösen als die entsprechende Paraverbindung, in kleinen Blättchen ab vom Schmelzpunkt 156—158°.

0,2345 gr Substanz gaben
7 ccm N bei 16° und 742 mm
$C_{10}H_{11}O_3NHg$ Ber. N 3,56
Gef. » 3,48.

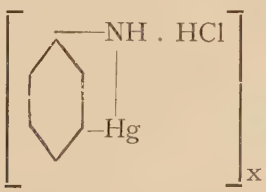
Dieses o-Acetyleminophenylquecksilberacetat geht durch Brom in Acet-o-Bromanilid [1]) über.

Zu dem Zweck wird es mit Wasser angerührt und mit Brom-Bromkaliumlösung geschüttelt, so lange diese noch entfärbt wird; man verbraucht hiezu ein Molekül Brom; nach dem Ausäthern der Lösung und Abdampfen des Aethers bleibt eine farblose Krystallmasse, die sich aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 99° erhalten lässt.

0,2158 gr Substanz gaben 0,1892 gr AgBr
C_8H_8ONBr Ber. Br 37,38
Gef. » 37,29.

B. Chloride.

Amorphes p-Aminophenylquecksilberchlorid.



3 gr p-Aminophenylquecksilberacetat werden fein gepulvert und in der Kälte in 100 ccm Essigsäure gelöst und mit

[1]) Gazz. chim. ital. IV. 330.

einer Lösung von 0,5 gr Kochsalz in 10 ccm Wasser versetzt[1]); es fällt ein amorpher, schwach gelblicher Niederschlag aus; derselbe ist unlöslich in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren.

0,3162 gr Substanz gaben
0,2484 gr CO_2, 0,0601 gr H_2O und 0,1947 gr Hg

C_6H_7NClHg Ber. C 21,98 H 1,80 Hg 61,06
Gef. » 21,13 » 2,10 » 61,57.

p-Aminophenylquecksilberchlorid.

5 gr p-Aminophenylquecksilberacetat werden fein zerrieben, mit ca. $1^1/_2$ l Wasser und 10 ccm kalt gesättigter Kochsalzlösung gekocht; es tritt fast klare Lösung ein und beim Erkalten scheiden sich glänzende Blättchen aus, die aus Alkohol oder Benzol umkrystallisiert werden und bei 188° unter Zersetzung schmelzen. Schlämmt man das Chlorid in verdünnter Essigsäure auf, so verliert es ziemlich rasch seine Krystallform und geht bei längerem Stehen völlig in das amorphe Chlorid über.

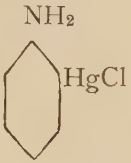
0,4908 gr Substanz gaben
0,3946 gr CO_2, 0,0815 gr H_2O und 0,3005 gr Hg

0,1692 gr Substanz gaben
6,5 ccm N bei 15° und 737 mm

C_6H_7NClHg Ber. C 21,98 H 1,80 Hg 61,06 N 4,27
Gef. » 21,92 » 1,85 » 61,22 » 4,36.

[1]) Gazz. chim. ital. 22. II. 608.

o-Aminophenylquecksilberchlorid.



Löst man o-Aminophenylquecksilberacetat in verdünnter Essigsäure und versetzt mit Kochsalzlösung, so bleibt die Lösung zuerst klar, beim Reiben mit dem Glasstab aber entsteht ein deutlich krystallinischer Niederschlag, der sich beim Stehen in glänzende, längliche, farblose Blättchen umwandelt; dieselben können aus verdünnter Essigsäure oder Alkohol, aus diesem schwer umkrystallisiert werden.

0,2538 g Substanz gaben
0,2030 gr CO_2, 0,0411 gr H_2O und 0,1547 gr Hg
C_6H_7NClHg Ber. C 21,98 H 1,80 Hg 61,06
Gef. » 21,81 » 1,80 » 60,95.

Auch durch Fällen der essigsauren Lösung des Acetats mit Brom- oder Jodkalium erhält man nur krystallisierte Derivate; also besteht ein charakteristischer Unterschied von der Paraverbindung.

Man kann dies verschiedene Verhalten auch zur Trennung[1]) der beiden Verbindungen benützen, wenn man, nachdem sich beim Zusammengeben von Anilin und Mercuriacetatlösung die Hauptmenge der prismatischen Krystalle abgeschieden hat, Kochsalzlösung zugibt; es fällt dann ein Gemenge der amorphen Paraverbindung und der krystallinischen Orthoverbindung aus und beim Kochen mit Alkohol geht letztere in Lösung.

[1]) Cf. loc. cit.

p-Aminophenylquecksilberthiosulfosaures Natrium.

NH_2

HgS_2O_3Na

Dieser Körper entsteht bei der Einwirkung von Natriumthiosulfat auf p-Aminophenylquecksilberacetat und seine Derivate amorphe wie krystallisierte; das Endprodukt der Einwirkung ist p-Quecksilberanilin [1]).

3 gr p-Aminophenylquecksilberacetat werden in 100 ccm Essigsäure gelöst und mit einer Lösung von 0,5 gr Kochsalz in 10 ccm Wasser versetzt; der mit Wasser gut ausgewaschene Niederschlag wird mit einer Lösung von 9 gr Natriumthiosulfat in 15 ccm Wasser schwach erwärmt; unter Dunkelfärbung tritt Lösung ein und beim Erkalten derselben, die man von schon gebildetem Quecksilbersulfid rasch abfiltrieren muss, scheiden sich glänzende Blättchen aus. Dieselben werden aus ganz wenig Wasser, in dem sie sehr leicht löslich sind, umkrystallisiert; eine teilweise Zersetzung derselben lässt sich nicht vermeiden; sie schmelzen unter Zersetzung bei 95°; beim Liegen an der Luft werden sie braun bis schwarz.

0,3407 gr Substanz gaben
0,2025 gr CO_2, 0,0496 gr H_2O und 0,1576 gr Hg
0,2190 gr Substanz gaben 0,0345 gr Na_2SO_4

$C_6H_6O_3NS_2NaHg$ Ber. C 16,86 H 1,40 Hg 46,23 Na 5,38
Gef. » 16,31 » 1,61 » 46,83 » 5,12.

Trimethyl-p-Aminophenylquecksilberammoniumjodid.

$N(CH_3)_3J$

HgJ

[1]) Gazz. chim. ital. 24. II. 457.

16 gr p-Aminophenylquecksilberacetat werden in einer aus 3 gr Kaliumhydroxyd und 30 ccm Wasser bereiteten Kalilauge gelöst und die etwas trübe Flüssigkeit mit 30-prozentiger Kalilauge versetzt, so lange noch ein Niederschlag ausfällt. Nachdem die Base getrocknet und fein zerrieben, schlämmt man sie in wenig Methylalkohol auf und lässt 24 Stunden an einem kühlen Ort stehen, nachdem man 40 gr Jodmethyl zugegeben hat. Dann kocht man noch 2 Stunden am Rückflusskühler und dampft hierauf zur Trockene ab[1]). Der Rückstand, ein krystallinisches Pulver wird aus Alkohol in grüngelben, harten, baumartig verwachsenen Prismen erhalten. Dieselben sind sehr leicht löslich in Aceton in der Kälte, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Aether und Benzol, unlöslich in Wasser; sie schmelzen bei 139—140°.

0,4356 gr Substanz gaben
0,2889 gr CO_2, 0,0905 gr H_2O und 0,1487 gr Hg
0,2162 gr Substanz gaben 0,1721 gr AgJ
$C_9H_{13}NJ_2Hg$ Ber. C 18,33 H 2,20 Hg 33,95 J 43,12
Gef. » 18,09 » 2,31 » 34,13 » 43,01.

Einwirkung von Sulfocarbanilid auf p-Aminophenylquecksilberacetat und p-Tolylquecksilberchlorid.

5,7 gr Sulfocarbanilid werden in Alkohol gelöst und in die siedende Lösung allmählich 13 gr fein gepulvertes p-Aminophenylquecksilberacetat eingetragen; die theoretisch erforderliche Menge von 8,7 gr (ein Molekül) genügt nicht, um alles Quecksilber als Sulfid abzuspalten; denn da das p-Aminophenylquecksilberacetat in Alkohol sehr schwer löslich ist, werden die Teilchen desselben durch das sofort sich abscheidende Schwefelquecksilber an der Oberfläche umhüllt und so immer trotz Umschüttelns ein Teil derselben der Einwirkung des Sulfocarbanilids entzogen. Wenn auf Zusatz von p-Aminophenylquecksilberacetat keine Schwärzung mehr eintritt, filtriert man vom Quecksilbersulfid und lässt erkalten.

[1]) Gazz. chim. ital. 23. II. 529.

Das erkaltete Filtrat versetzt man mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure und verdünnt darauf mit Wasser; es fällt dann wenig eines grauen Niederschlages aus, der keine Krystallisationsfähigkeit zeigt und nicht näher untersucht wurde. Das Filtrat von demselben übersättigt man mit Ammoniak und erhält einen dicken, weissen, beim Umrühren sich zusammenballenden Niederschlag von Triphenylguanidin[1]); dasselbe krystallisiert man aus Alkohol um und erhält es dann in glänzenden, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 143°.

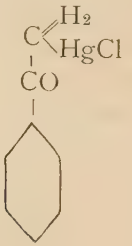
0,1532 g Substanz gaben
21 ccm N bei 24° und 734 mm
$C_{19}H_{17}N_3$ Ber. N 14,63
Gef. » 14,81.

Genau ebenso verläuft die Einwirkung von Sulfocarbanilid auf p-Tolylquecksilberchlorid, die ausgeführt wurde, um die Allgemeinheit dieser Reaktion darzuthun.

Das p-Tolylquecksilberchlorid ($1^1/_2$ Moleküle) wird in die alkoholische Lösung des Sulfocarbanilid (1 Molekül) eingetragen, bis keine Schwärzung durch Bildung von Schwefelquecksilber mehr eintritt; das Filtrat, mit Salzsäure versetzt, wird mit Ammoniak übersättigt und gibt einen weissen Niederschlag von Triphenylguanidin, das aus Alkohol umkrystallisiert wird.

III. Quecksilberverbindung des Acetophenons.

Phenacylquecksilberchlorid.



12 gr Acetephenon und 8 gr Mercuriacetat werden im Oel-

[1]) Ber. 7. 13.

bad rasch auf 150° erhitzt; nach kurzer Zeit tritt klare Lösung ein und es ist durch Natronlauge kein Quecksilberoxyd mehr nachweisbar. Infolge der Zersetzlichkeit der entstandenen Verbindung scheidet sich bei der Darstellung derselben schon ziemlich viel Quecksilber ab; von demselben wird heiss filtriert und das Filtrat mit 30 ccm kalt gesättigter Kochsalzlösung versetzt; es bildet sich dann eine ölige, bei längerem Stehen halbfest werdende Masse. Man entfernt das überschüssige Acetophenon durch Ausschütteln mit Aether, der das gebildete Chlorid ungelöst lässt.

Dasselbe ist unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol und den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich in Ligroin vom Siedepunkt 100—120°; aus diesem krystallisiert es in feinen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 145 bis 146°. Zur Analyse wäscht man dieselben mit Petroläther nach, um alles hochsiedende Ligroin zu entfernen.

0,2222 gr Substanz gaben
0,2185 gr CO_2, 0,0380 gr H_2O und 0,1245 gr Hg

C_8H_7OClHg Ber. C 27,08 H 1,97 Hg 56,41
Gef. » 26,81 » 1,90 » 56,38.

Das Quecksilber sitzt sehr locker in der Methylgruppe, so tritt beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure Spaltung ein in Acetophenon und Sublimat, mit verdünntem Schwefelammonium schon in der Kälte in Acetophenon und Quecksilbersulfid.

Einwirkung von Brom auf Phenacylquecksilberchlorid.

9 gr Phenacylquecksilberchlorid werden mit 4,2 gr Brom in soviel Bromkaliumlösung, dass das sich bildende Quecksilberbromid gelöst bleibt, geschüttelt. In ganz kurzer Zeit wird das Brom entfärbt und ist eine halbflüssige Masse in der Flüssigkeit suspendiert. Nach dem Ausschütteln mit Aether und Verdunsten desselben, erhält man ein heftig riechendes, schwach gelbes Oel, das beim Reiben mit dem Glasstab zu farblosen Krystallen von α-Bromacetophenon[1]) erstarrt; die-

[1]) Ber. 4. 148.

selben werden aus Alkohol umkrystallisiert und schmelzen bei 50°.

0,2335 gr Substanz gaben 0,2212 gr AgBr

C_8H_7OBr Ber. Br 40,2

Gef. » 40,31.

Das α-Bromacetophenon wurde noch in folgender Weise in Phenacylanilid[1]) übergeführt:

2,6 gr wurden in der Kälte mit 1,6 gr Anilin (ein Molekül) übergossen; es tritt Lösung ein und nach kurzer Zeit erstarrt die ganze Masse zu einem gelben Krystallkuchen. Derselbe wird fein gepulvert und mit mässig konzentrierter Salzsäure erwärmt; der grössere Teil geht in Lösung. Aus der salzsauren Lösung wird nach dem Neutralisieren der überschüssigen Säure mit Soda das freie Phenacylanilid durch Natronlauge gefällt. Dasselbe krystallisiert aus Alkohol in feinen, verfilzten, gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 94°.

0,2531 gr Substanz gaben

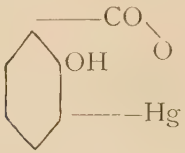
15 ccm N bei 19° und 742 mm

$C_{14}H_{13}ON$ Ber. N 6,64

Gef. » 6,61.

IV. Quecksilberverbindungen der Salicylsäure.

o-Oxymercurisalicylsäure.



100 g salicylsaures Quecksilber (aus molekularen Mengen Salicylsäure und Mercuriacetat in der Kälte bereitet) werden im Oelbad auf 120° erhitzt. Es beginnt bald reichlich Salicylsäure zu sublimieren. Die Temperatur wurde eingehalten, bis eine Probe des Kolbeninhalts sich völlig klar in verdünnter

[1]) Ber. 15. 2640.

Natronlauge löste. Man wäscht hierauf zur Entfernung der Salicylsäure mit Alkohol und Aether aus.

Dieselbe Verbindung wird auch erhalten, wenn man ein Gemenge von frisch bereitetem Quecksilberoxyd (aus 27,1 gr Quecksilberchlorid) mit 13,8 gr Salicylsäure und 100 ccm Wasser auf dem Wasserbad erhitzt, bis die Masse weiss geworden und sich klar in verdünnter Natronlauge löst, wozu ca. ein und einhalbtägiges Erhitzen erforderlich ist.

Die gebildete Verbindung, ein amorpher Körper, konnte aus keinem Lösungsmittel umkrystallisiert werden; sie löst sich in verdünnten Alkalien und Soda auf und wird durch längeres Einleiten von Kohlensäure wieder ausgefüllt.

Zur Analyse wurde in Soda gelöst, mit Kohlensäure wieder ausgefällt und im Vacuum getrocknet.

0,4132 gr Substanz gaben

0,3701 gr CO_2, 0,0502 gr H_2O und 0,2470 gr Hg

$C_7H_4O_3Hg$ Ber. C 25,00 H 1,19 Hg 59,52

Gef. » 24,32 » 1,35 » 59,77.

Einwirkung von Jod auf o-Oxymercurisalicylsäure.

10 gr o-Oxymercurisalicylsäure werden in wenig Wasser aufgeschlämmt und mit einer Lösung von 7,6 gr Jod in 10 gr Jodkalium und 20 ccm Wasser unter tüchtigem Umschütteln langsam versetzt. Wenn alles Jod-Jodkalium zugegeben ist, erhält man eine klare Lösung von o-jodsalicylsaurem Kalium, aus der durch Zusatz von Essigsäure die o-Jodsalicylsäure[1]) in krystallinischem Zustand abgeschieden wird; dieselbe wurde durch Umkrystallisieren aus Wasser in glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 197—198° erhalten.

0,1850 gr Substanz gaben 0,1645 gr AgJ

$C_7H_5O_3J$ Ber. J 48,10

Gef. » 48,08.

Die o-Jodsalicylsäure wurde noch, da ihr Schmelzpunkt von dem der p-Jodsalicylsäure nur um wenige Grade differiert,

[1]) Ann. 220, 125.

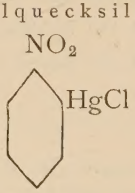
durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd in die Brenzcatechincarbonsäure[1]) übergeführt.

Zu dem Zweck wurden 6,7 gr Jodsalicylsäure mit 60 gr Kaliumhydroxyd und Wasser im Silbertiegel geschmolzen. Die Schmelze wurde nach dem Erkalten in Wasser gelöst, mit Salzsäure übersättigt und dann mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten desselben wird der krystallinische Rückstand aus wenig Wasser umkrystallisiert, man erhält dann kleine, zu Wärzchen vereinigte Nadeln vom Schmelzpunkt 204°.

Dieselben zeigen die charakteristischen Eigenschaften der 2. 3.-Dioxybenzoesäure; sie geben mit Bleiacetat eine weisse Fällung; mit Eisenchlorid geben sie eine blaue Färbung, die auf Zusatz von wenig Soda in rot umschlägt und auch beim Zugeben von überschüssiger Soda nicht mehr verschwindet.

V. Quecksilberverbindung des Nitrobenzols.

o-Nitrophenylquecksilberchlorid.



15 gr Mercuriacetat und 70 gr Nitrobenzol werden im Oelbad auf 150° (Thermometer im Nitrobenzol) erhitzt; beim öfteren Umrühren löst sich das Mercuriacetat bald auf. Man erhitzt solange auf die angegebene Temperatur, bis eine Probe der Lösung mit verdünnter Natronlauge nicht mehr gelb wird; dann lässt man erkalten; es scheiden sich hiebei zunächst wenige glänzende Blättchen aus. Da dieselben aber nur in geringer Menge entstehen — es wurden aus 75 gr Mercuriacetat nur 0,5 gr dieses Körpers rein erhalten —, konnten sie nicht genauer untersucht werden. Der Körper zeigt alle Reaktionen der Mercurosalze, ist aber kein Mercuroacetat, er kann aus Wasser umkrystallisiert werden. Die wässrige Lösung wird durch Kochsalz weiss gefällt, mit Ammoniak und Schwefel-

[1]) Ibid. 127.

ammonium entsteht schwarze Färbung; beim Zugeben von verdünnter Natronlauge wird die Lösung zuerst gelb, dann schwarz.

Das Filtrat von diesem Nebenprodukt wird mit 40 ccm kalt gesättigter Kochsalzlösung versetzt und das überschüssige Nitrobenzol mit Wasserdampf abgetrieben. Es bleibt eine halbfeste, beim Erkalten sehr hart werdende Masse zurück; dieselbe wird fein gepulvert und mit Ligroin vom Siedepunkt 100—120° wiederholt ausgekocht; es bleibt nur wenig ungelöst zurück. Aus dem Lösungsmittel scheiden sich beim Erkalten feine, schwach gelbliche Nadeln aus; krystallisiert man dieselben nochmals aus Eisessig, in dem sie leicht löslich sind, um, so erhält man kleine, glänzende, gelbliche Blättchen vom Schmelzpunkt 181—182°; dieselben sind löslich in Aether, in den anderen organischen Lösungsmitteln unlöslich.

0,5187 gr Substanz gaben
0,3633 gr CO_2, 0,0569 gr H_2O und 0,2885 gr Hg
0,5830 gr Substanz gaben
22 ccm N bei 24° und 739 mm.
$C_6H_4NO_2HgCl$ Ber. C 20,14 H 1,11 Hg 55,94 N 3,91
Gef. » 19,90 » 1,10 » 55,72 » 4,10.

Einwirkung von Brom auf o-Nitrophenylquecksilberchlorid.

3,8 gr o-Nitrophenylquecksilberchlorid werden mit Wasser angerieben und mit einer Lösung von 2 gr Brom in 10 gr Bromkalium in der Schüttelmaschine geschüttelt. Nach ca. zwei Stunden ist das Brom entfärbt. Dann wird mit Aether extrahiert; nach dem Verdunsten desselben hinterbleibt ein gelbes Oel, das im Vacuum zu Nadeln erstarrt, die sich in Alkohol leicht lösen; beim Verdunsten desselben hinterbleiben lange, gelbe, spiessige Krystalle vom Schmelzpunkt 41—42°, die mit o-Bromnitrobenzol[1]) identisch sind.

0,1792 gr Substanz gaben 0,1649 gr AgBr
$C_6H_4NO_2Br$ Ber. Br 39,60
Gef. » 39,63.

[1]) Ann. 156. 316. Ber. 7. 1179.

Inhalts-Verzeichnis.

		Seite
Einleitung		7
Theoretischer Teil		9
I.	Quecksilberverbindungen des Naphtalins	9
II.	Quecksilberverbindungen des Anilins	10
III.	Quecksilberverbindung des Acetophenons	23
IV.	Quecksilberverbindungen der Salicylsäure	24
V.	Quecksilberverbindung des Nitrobenzols	27
Experimenteller Teil		31
I.	α-Naphtylquecksilberacetat	31
	α-Naphtylquecksilberchlorid	32
II.	p-Aminophenylquecksilberacetat	34
	p-Acetylaminophenylquecksilberacetat	35
	o-Aminophenylquecksilberacetat	36
	o-Acetylaminophenylquecksilberacetat	36
	Amorphes p-Aminophenylquecksilberchlorid	37
	p-Aminophenylquecksilberchlorid	38
	o-Aminophenylquecksilberchlorid	39
	p-Aminophenylquecksilberthiosulfosaures Natrium	40
	Trimethyl-p-Aminophenylquecksilberammoniumjodid	40
	Einwirkung von Sulfocarbanilid auf p-Aminophenylquecksilberacetat	41
III.	Phenacylquecksilberchlorid	42
	Einwirkung von Brom auf Phenacylquecksilberchlorid	43
IV.	o-Oxymercurisalicylsäure	44
	Einwirkung von Jod auf o-Oxymercurisalicylsäure	45
V.	o-Nitrophenylquecksilberchlorid	46
	Einwirkung von Brom auf o-Nitrophenylquecksilberchlorid	47